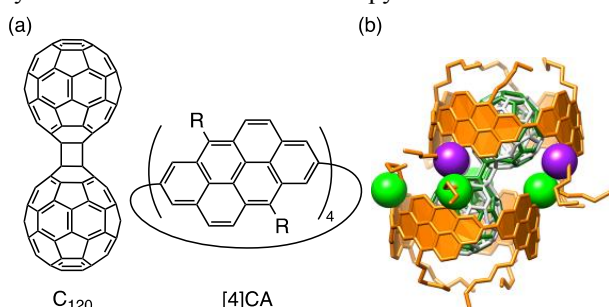


# PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY

## Annual Research Highlights

### (1) "Thermodynamics of two-wheeled composite of a dumbbell-shaped molecule and cylindrical molecules"

We found that a dumbbell-shaped molecule  $C_{120}$  and a cylindrical molecule [4]cyclo-2,8-anthanthrenylene ([4]CA) forms two-wheeled composite through van der Waals interactions (Fig. 1). Thermodynamics of this assembly and crystal structures were analyzed to reveal unique effects of the edge structure of hydrocarbon cylinders on the association enthalpy.

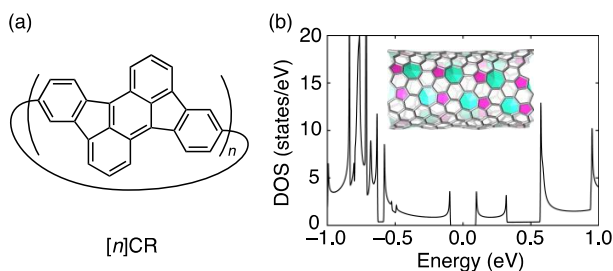


**Fig. 1** (a) Dumbbell-shaped molecule  $C_{120}$  and cylindrical molecule [4]CA. (b) Crystal structure of the two-wheeled composite.

1.(1)-3) *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 15020-15024 (2017).

### (2) "Pentagon-embedded cycloarylene molecules with cylindrical shapes"

Carbon nanotubes containing non-hexagon rings are of great interest. We synthesized a series of cylindrical hydrocarbons, [n]cyclo-5,12-rubicenylene ([n]CR), possessing five-membered rings (Fig. 2). The effect of multiple-pentagon embedding on the molecular structure were investigated. This study provides the first experimental guide for explorations of non-hexagon arrays of  $sp^2$  carbon networks.

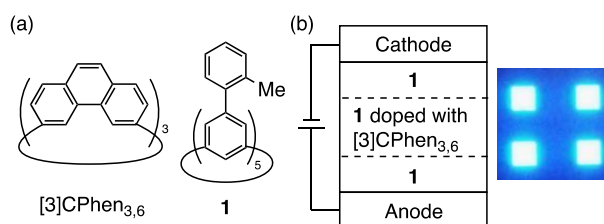


**Fig. 2** (a) Pentagon-embedded cycloarylene, [n]CR. (b) DOS of non-hexagon network of  $sp^2$  carbon atoms.

1.(1)-4) *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 9106-9110 (2017).

### (3) "A highly efficient fluorescent organic device composed solely of hydrocarbons"

We observed a highly efficient electroluminescence of [3]cyclo-3,6-phenanthrenylene ([3]CPhen<sub>3,6</sub>) in a fluorescence organic light-emitting device (OLED) composed solely of macrocyclic hydrocarbons (Fig. 3). This study demonstrates the intrinsic optoelectronic performances of hydrocarbon materials and may lead to a renaissance in material design.



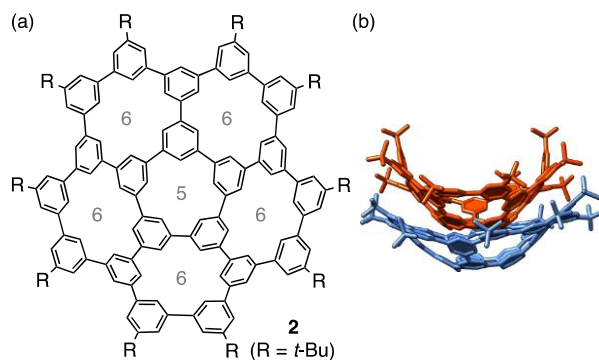
**Fig. 3** (a) Molecular structures of hydrocarbons. (b) Blue emission from OLED composed solely of the hydrocarbons.

1.(1)-5) *Chem. Asian J.* **12**, 2093-2097 (2017).

1.(1)-10) *Chem. Asian J.* **12**, 730-733 (2017).

### (4) "Synthesis and bowl-in-bowl assembly of a geodesic bowl"

Geodesic design that makes curved structures by an arrangement of polygons has been widely employed for a creation of curved polyaromatic hydrocarbons. Here, the geodesic design is applied to arrays of benzene units instead of  $sp^2$ -carbon atoms. A bowl-shaped aromatic hydrocarbon, geodesic bowl **2**, was designed and synthesized (Fig. 4). The nanometer-sized bowl structure as well as its unique bowl-in-bowl assembly was revealed in both solution and solid states.



**Fig. 4** (a) Geodesic bowl **2**. (b) Crystal structure of bowl-in-bowl assembly of **2**.

1.(1)-7) *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 6511-6514 (2017).

研究ハイライト

(1) ダンベル状分子・筒状分子からなる二輪型会合体の構造と熱力学

本研究では、ダンベル状分子  $C_{120}$  と筒状炭化水素分子 [4]シクロ-2,8-アントラントレニレン ([4]CA) がファンデルワールス力によって二輪型会合体を形成することを見出した (図 1). 会合の熱力学と結晶構造解析により、筒状炭化水素分子のエッジ構造が会合形成のエントルピーに影響を及ぼすことを明らかにした.

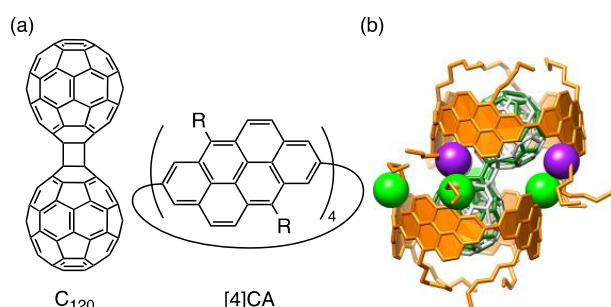


図 1 (a) ダンベル状分子  $C_{120}$  と筒状分子 [4]CA の構造. (b) 二輪型会合体の結晶構造.

1.(1)-3) *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 15020-15024 (2017).

(2) 五員環を含む筒状シクロアリーレン

非六員環を含むカーボンナノチューブには興味を持たれている. 本研究では、五員環を含む筒状炭化水素分子 [n]シクロ-5,12-ルピセニレン ([n]CR) を合成し、複数の五員環が分子構造に与える影響を解き明かした (図 2). 非六員環部を有する  $sp^2$  炭素ネットワークの実験的研究に新たな指針を与える成果である.

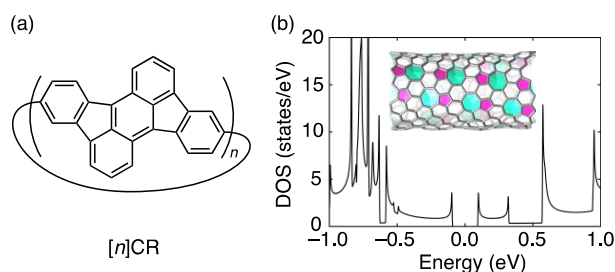


図 2 (a) 五員環を含む筒状シクロアリーレン [n]CR の構造. (b) [n]CR と対応した構造を有する  $sp^2$  炭素ネットワークの状態密度図.

1.(1)-4) *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 9106-9110 (2017).

(3) 炭化水素のみで構成された高効率蛍光有機発光デバイス

炭化水素分子のみで構成される有機発光デバイス (OLED) にて、[3]シクロ-3,6-フェナントレニレン ([3]CPhen<sub>3,6</sub>) の高効率青色蛍光発光を実現した (図 3). 炭化水素が有する本質的なオプトエレクトロニクス特性を実証し、新たな材料設計指針の潮流を示した成果である.

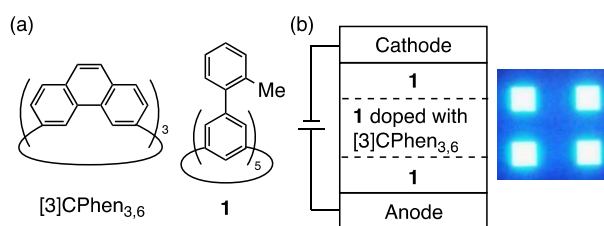


図 3 (a) 大環状炭化水素分子の構造. (b) 大環状炭化水素分子のみで構成された OLED とその青色発光.

1.(1)-5) *Chem. Asian J.* **12**, 2093-2097 (2017).

1.(1)-10) *Chem. Asian J.* **12**, 730-733 (2017).

(4) ジオデシックボウルの合成とボウル会合体の形成

多角形を配置して湾曲構造を表現する手法であるジオデシック設計は、湾曲構造を有する様々な多環式芳香族分子を登場させた. 本研究では、 $sp^2$  炭素の代わりにベンゼン環を用いたジオデシック設計を行い、ボウル状構造を有する巨大分子ジオデシックボウル **2** を設計・合成した (図 4). ナノメートルサイズのボウル状構造のみならず、ボウル同士が積み重なった特異な二量体形成が溶液及び固体中において起こることを明らかにした.

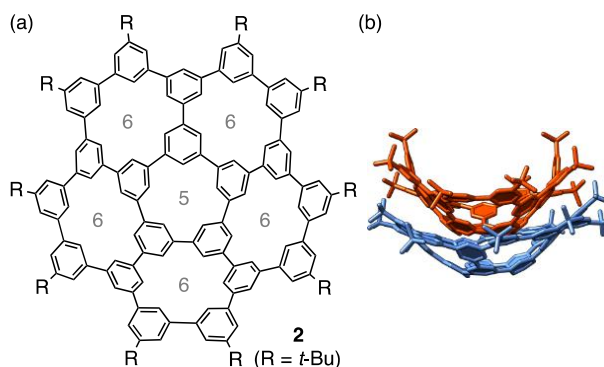


図 3 (a) ジオデシックボウル **2** の構造. (b) ボウル会合体の結晶構造.

1.(1)-7) *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 6511-6514 (2017).

## 1. 原著論文

### (1) Refereed Journals

- 1) S. Sato, A. Yoshii, S. Takahashi, S. Furumi, M. Takeuchi, and H. Isobe, "Chiral intertwined spirals and magnetic transition dipole moments dictated by cylinder helicity", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114**, 13097-13101 (2017).
- 2) T. Matsuno, K. Kogashi, S. Sato, and H. Isobe, "Enhanced yet inverted effects of  $\pi$ -extension in self-assembly of curved  $\pi$ -systems with helicity", *Org. Lett.* **19**, 6456-6459 (2017).
- 3) T. Matsuno, S. Kamata, S. Sato, A. Yokoyama, P. Sarkar, and H. Isobe, "Assembly, thermodynamics and structures of a two-wheeled composite of a dumbbell-shaped molecule and cylindrical molecules with different edges", *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 15020-15024 (2017).
- 4) S. Hitosugi, S. Sato, T. Matsuno, T. Koretsune, R. Arita, and H. Isobe, "Pentagon-embedded cycloarylene molecules with cylindrical shapes", *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 9106-9110 (2017).
- 5) Y. Tian, K. Ikemoto, S. Sato, and H. Isobe, "[*n*]Cyclo-3,6-phenanthrenylenes: synthesis, structure and fluorescence", *Chem. Asian J.* **12**, 2093-2097 (2017).
- 6) K. Ikemoto, R. Kobayashi, S. Sato, and H. Isobe, "Entropy-driven ball-in-bowl assembly of fullerene and geodesic phenylene bowl", *Org. Lett.* **19**, 2362-2365 (2017).
- 7) K. Ikemoto, R. Kobayashi, S. Sato, and H. Isobe, "Synthesis and bowl-in-bowl assembly of a geodesic phenylene bowl", *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 6511-6514 (2017).
- 8) K. Z. Suzuki, T. Izumi, X. Zhang, A. Sugihara, S.-T. Pham, H. Taka, S. Sato, H. Isobe, and S. Mizukami, "Room temperature magnetoresistance in an organic spin valve with an aromatic hydrocarbon macrocycle", *APL Mater.* **5**, 046101 (2017).
- 9) Y. Suzuki, S. Ishida, S. Sato, H. Isobe, and T. Iwamoto, "An isolable potassium salt of a borasilene-chloride adduct", *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 4593-4597 (2017).
- 10) T. Izumi, Y. Tian, K. Ikemoto, A. Yoshii, T. Koretsune, R. Arita, H. Kita, H. Taka, S. Sato, and H. Isobe, "Efficient blue electroluminescence from a single-layer organic device composed solely of hydrocarbons", *Chem. Asian J.* **12**, 730-733 (2017).
- 11) A. Yoshii, K. Ikemoto, T. Izumi, H. Kita, H. Taka, T. Koretsune, R. Arita, S. Sato, and H. Isobe, "Structural modulation of macrocyclic materials for charge carrier transport layers in organic light-emitting devices", *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **6**, M3065-M3067 (2017).
- 12) S. Kamata, S. Sato, J. Wu, and H. Isobe, "Crystal structure of 7,15-bis-(4-*tert*-butylphenyl)-1,9-dimethylheptazethrene", *Acta Cryst.* **E73**, 99-102 (2017).
- 13) Z. Sun, N. Miyamoto, S. Sato, H. Tokuyama, and H. Isobe, "An obtuse-angled corner unit for fluctuating carbon nanohoops", *Chem. Asian J.* **12**, 271-275 (2017).

## 2. 総説・解説

- 1) 磯部寛之, 佐藤宗太, 『防虫剤』からリチウムイオン2次電池負電極, *パリテイ*, **32**, 35-36 (2017).
- 2) 磯部寛之, 佐藤宗太, 「炭素と水素の構造化学: ありふれた元素・分子からつくる機能性材料」, *パリテイ* (クローズアップ), **32**, 39-42 (2017).
- 3) 池本晃喜, 佐藤宗太, 磯部寛之, 「芳香環で『策』を編む -ナノメートルサイズのボウル分子のボトムアップ合成-」, *化学*, **72**, 31-35 (2017). (Cover Picture)
- 4) 佐藤宗太, 磯部寛之, 「大環状芳香族分子のナノ細孔結晶を活用した全固体リチウムイオン電池の高容量電極材料」, *応用物理 (研究紹介)*, **86**, 1065-1068 (2017).

## 3. 著書

- 1) T. Matsuno, S. Sato, and H. Isobe, "Curved  $\pi$ -receptors" in "Comprehensive Supramolecular Chemistry II", edited by Jerry L. Atwood (ELSEVIER, 2017), vol. 3, pp. 311-328.

#### 4. その他

- 1) 科学新聞 (2017年12月8日) 「炭化水素筒状分子特徴 キラリティが決定づけ」
- 2) Angew. Chem. Int. Ed. 2017, Highlights (2017年6月23日) "A New Wrinkle in Oligoarylene Architecture"